



# AUSLEGESCHRIFT 1076 434

B 45729 IVa/451

ANMELDETAG: 17. AUGUST 1957

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER 25 Februar 1960

AUSLEGESCHRIFT:

1

Dithiocarbamate und Thiuramdisulfide sind als zuverlässig fungizid und/oder fungistatisch wirkende Mittel bekannt. Sie werden wegen ihrer gleichzeitig geringen toxischen Wirkung im Pflanzenschutz viel verwendet.

Es wurde nun gefunden, daß man besonders wirksame fungizide Mittel erhält, wenn man Gemische verwendet, die mindestens ein Dithiocarbamat und mindestens ein Thiuramdisulfid im Gewichtsverhältnis von 1 Teil Dithiocarbamat zu etwa 0,25 bis 5 Teilen Thiuramdisulfid enthalten. Der Stickstoff in den Dithiocarbamaten und 5 Thiuramdisulfiden kann durch gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Cycloalkyl- oder durch Alkyaryl-, Arylreste oder heterocyclische Reste substituiert sein. Die Reste können auch mit dem Stickstoff einen Heterocyclus bilden. Die Reste können auch ihrerseits Substituenten 15 tragen. Bevorzugt ist als Substituent ein weiteres Stickstoffatom, das seinerseits einen Dithiocarbonsäurerest tragen oder seinerseits zu einer Thiuramdisulfidgruppe gehören kann. Der Stickstoff kann auch acyliert sein.

Unter Dithiocarbamaten werden Salze der Dithiocarbaminsäure mit ein- und mehrwertigen Metallen, z. B. Zink, Kupfer, Eisen, Mangan oder Natrium, oder mit nichtmetallischen Kationen, wie Ammonium, verstanden.

Für die Herstellung der Mischungen gibt es mehrere 25 Möglichkeiten. Zum Beispiel kann man ein Dithiocarbamat mit dem Thiuramdisulfid aus dem gleichen oder aus einem anderen Dithiocarbamat mechanisch vermischen. Man kann selbstverständlich auch mehrere Dithiocarbamate mit einem oder mehreren Thiuramdisulfiden mischen.

Man kann die Mischungen auch auf chemischem Wege herstellen, indem man eine Dithiocarbaminsäure oder ein auf mechanischem oder chemischem Wege hergestelltes Gemisch von Dithiocarbaminsäuren nach bekannten Vorschriften so oxydiert, daß nur ein Teil der Dithiocarbaminsäuren in die Thiuramdisulfide übergeführt wird. Während der Oxydation oder nachher können die Metallsalze der Dithiocarbaminsäure ausgefällt werden. Man kann auch von der Mischung der Dithiocarbaminsäuren erst einen Teil als Carbamat ausfällen und den verbliebenen Anteil freier Dithiocarbaminsäuren zu Thiuramdisulfiden oxydieren.

Die folgenden Amine beispielsweise können mit Schwefelkohlenstoff zu Dithiocarbaminsäuren umgesetzt werden: Alkyl- oder Dialkylamine, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentylamine oder Amine mit einem oder mehreren höheren Alkylresten; Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenimin; Äthyldiamin, Propyldiamin-(1,3) oder -(1,2); Diäthylenetriamin, Cyclohexylamin, Anilin, Benzylamin, Aminopyrimidin.

Die Herstellung einiger Mischungen gemäß der Erfindung wird im folgenden erläutert.

1. Zu 2 l einer wäßrigen Lösung, enthaltend 1 Mol pyrrolidylthiocarbaminsaures Natrium und 1,5 Mol

Weicht a don wezig

## Fungizide Mittel

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik

Aktiengesellschaft,

Ludwigshafen/Rhein

Dr. Oskar Flieg, Limburgerhof (Pfalz),  
und Dr. Hermann Windel, Ludwigshafen/Rhein,  
sind als Erfinder genannt worden

30

2

äthylenbisdithiocarbaminsaures Natrium, gibt man unter kräftigem Rühren bei 0 bis 10°C langsam eine Mischung 35 von 100 g konzentrierter Schwefelsäure, 100 g Wasserstoffsuperoxyd (35%/ $\mu$ g) und 195 g Zinkchloridlösung (70%/ $\mu$ g) in 2 l Wasser. Man röhrt 1 Stunde nach, saugt ab, wäscht und trocknet unter verminderter Druck bei 40°C. Über die Zusammensetzung der so erhaltenen 40 Mischung kann nur gesagt werden, daß von den ursprünglich vorhandenen 4 Dithiocarbamatäquivalenten 2 Äquivalente zu Thiuramdisulfid oxydiert worden sind, während die restlichen 2 Äquivalente als Zinksalze vorliegen. Wie sie sich auf die ursprünglich vorhandenen 45 Dithiocarbamate verteilen, ist nicht bekannt.

2. Eine Mischung von 1,5 Mol methyldithiocarbaminsaurem Natrium und 2,5 Mol dimethyldithiocarbaminsaurem Natrium in 3 l Wasser wird zur Oxydation mit einer Mischung von 100 g konzentrierter Schwefelsäure 50 und 100 g Wasserstoffsuperoxyd (35%/ $\mu$ g) in 1 l Wasser versetzt. Man gibt die Lösung von 136 g Zinkchlorid in 1 l Wasser zu und führt so die verbliebenen freien Carbaminsäuren in das Zinksalz über, röhrt 1 Stunde nach, saugt ab, wäscht und trocknet unter verminderter

Druck bei 40°C. Für die Zusammensetzung der so erhaltenen Mischung gilt das bereits unter 1 Gesagte.

Die erhaltenen Ausbeuten sind hoch. Sie liegen im allgemeinen zwischen 90 und 95% der errechneten Menge.

An Stelle eines einzigen Kations können auch Gemische von Kationen verwendet werden, beispielsweise Zink-, Kupfer-, und/oder Eisen- und/oder Mangansalze.

Die Mischungen gemäß dieser Erfindung können in bekannter Weise durch Streckmittel zu Stäubepulvern oder unter Zusatz von Dispergier-, Netz- und Haftmitteln zu festen oder flüssigen Aufbereitungen für Spritzbrühen verarbeitet werden. Die Beimischung anderer Fungizide, beispielsweise Schwefel- oder Kupferverbindungen, und/oder Insektizide ist möglich.

Die nicht vorhersehbare vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen geht aus den im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnissen hervor. Die Versuchsbedingungen sind: Blätter von in Töpfen eingepflanzten Weinreben wurden mit wäßrigen Dispersionen fein-gemahlener Aufbereitungen aus 80% Wirkstoff bzw. Wirkstoffmischung und 20% Natriumligninsulfonat besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelags durch Aufsprühen einer Sporenaufschwemmung von Rebenserpenospora (*Plasmopara viticola*) infiziert. Die Pflanzen kamen dann zuerst für 12 Stunden in eine wasserdampf-gesättigte Kammer bei 20°C und anschließend für 8 Tage in ein Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C. Zur Beschleunigung und Verstärkung des Sporenausbruchs wurden die Pflanzen nochmals 12 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Danach wurden die Sporenlager an den Blattunterseiten ausgezählt.

Die Tabellen geben die Befallszahlen an, deren absolute Höhe in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, wie Licht, Temperatur, Alter und Düngung der Versuchspflanzen, in den einzelnen Versuchen schwankt. Die Angaben über die Mischungsverhältnisse der auf chemischem Wege erhaltenen Mischungen in den folgenden Beispielen sind so zu verstehen, daß beispielsweise bei einem Mischungsverhältnis Zink-Äthylenbisdiethiocarbamat (Zineb): Dipyrrolidylthiuramdisulfid (DPTD) wie 70 : 30 eine 70 Teilen Zineb entsprechende Menge wasserlösliches Äthylenbisdiethiocarbamat und 30 Teilen DPTD entsprechende Menge wasserlösliches Pyrrolidylthiocarbamat gemischt und die Mischung dann zu 70% zum Zinksalz und 30% Thiuramdisulfid umgesetzt wird. Dabei gilt, wie bereits ausgeführt, daß die Zuordnung der Umsetzungsprodukte zu den Ausgangssubstanzen nicht bekannt ist.

Tabelle 1

Zink-Äthylenbisdiethiocarbamat (Zineb)		+ Dipyrrolidylthiuramdisulfid (DPTD)				
Mischungsverhältnis		% befallene Blätter nach Spritzung mit ...%iger Wirkstoffbrühe	0,016	0,031	0,063	0,125

Versuch 1						
100	0	13,2	5,6	8,3	0	
80	20	0	0	0	0	
60	40	1,3	0	0	0	
40	60	3,9	1,3	0	0	
20	80	1,1	3,8	0	0	
0	100	11,9	11,8	11,3	6,0	

Kontrolle: 80,9% befallene Blätter

Versuch 2						
100	0	17,0	11,4	17,5	12,9	
80	20	7,4	0	0	0	
60	40	4,5	0	0	0	
40	60	8,0	0	0	0	
20	80	8,8	4,8	0	0	
0	100	31,7	40,2	35,0	16,6	

Kontrolle: 81,9% befallene Blätter

Versuch 3						
100	0	10,0	9,8	2,4	0	
75	25	3,0	0	0	0	
50	50	0	0	0	0	
0	100	9,5	6,3	5,0	0	

Kontrolle: 91,0% befallene Blätter

Tabelle 2

Zink-Äthylenbisdiethiocarbamat (Zineb)		+ Tetraäthylthiuramdisulfid (TÄTD)		
Mischungsverhältnis		% befallene Blätter nach Spritzung mit ...%iger Wirkstoffbrühe	0,016	0,031
Zineb	TÄTD		0,063	0,125
100	0	14,3	13,5	5,8
50	50	8,3	1,5	0
0	100	66,9	28,8	23,6

Kontrolle: 92,6% befallene Blätter

Tabelle 3

Zink-Äthylenbisdiethiocarbamat (Zineb) + Thiuramdisulfid aus Äthylenbisdiethiocarbamat PÄTD.

Mischungsverhältnis		% befallene Blätter nach Spritzung mit ...%iger Wirkstoffbrühe		
Zineb	PÄTD	0,016	0,031	0,063
100	0			
80	20			
0	100			

Versuch 1 (mechanisch gemischt)

100	0	26,4	22,5	18,8	10,2
80	20	25,0	2,5	0	0
0	100	73,2	9,5	7,1	0

Kontrolle: 87,5% befallene Blätter

Versuch 2 (mechanisch gemischt sowie Zinksalzfällung und Oxydation gleichzeitig)

100	0	70,7	70,0	56,5	17,4
80	20	45,3	18,2	4,2	0
80	20	22,9	10,7	3,6	0
0	100	60,0	34,1	4,8	0

Kontrolle: 100% befallene Blätter

Tabelle 4



Wirkstoffkombination		% befallene Blätter nach Spritzung mit ...-%iger Wirkstoffbrühe			
70%	30%	0,016	0,031	0,063	0,125
Zn-Äthylenbisdithiocarbamat (Zinksalzfällung und Oxydation gleichzeitig)	Dipyrrolidylthiuramdisulfid	19	5	0	0
Zn-Äthylenbisdithiocarbamat (Gemeinsame Zinksalzfällung)	Zn-Pyrrolidylthiocarbamat	20	8	7	5
Thiuramdisulfid aus Äthylenbis- dithiocarbamat (Gemeinsame Oxydation)	Dipyrrolidylthiuramdisulfid	64	50	36	23

Kontrolle (unbehandelt): 98% befallene Blätter

Es ist bekannt, als Zusatz zu Alkylenbisdithiocarbamaten Natrium-, Zink- oder Eisendiformylthiocarbamat zu verwenden.

Wie aus der vorhergehenden Tabelle 4 hervorgeht, ist aber eine Mischung aus mindestens einem Dithiocarbamat und mindestens einem Thiuramdisulfid einer Mischung von zwei Dithiocarbamaten in ihrer fungiziden Wirkung überlegen.

2. Verfahren zur Herstellung von im Anspruch 1 gekennzeichneten fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dithiocarbaminsäure zum Teil zum Thiuramdisulfid oxydiert und den anderen Teil in ein in Wasser schwerlösliches Metallsalz überführt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Oxydation eines Teiles der Dithiocarbaminsäure zum Thiuramdisulfid den anderen Teil in ein in Wasser schwerlösliches Metallsalz überführt.

## PATENTANSPRÜCHE:

30

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Dithiocarbamat und mindestens einem Thiuramdisulfid im Gewichtsverhältnis von 1 Teil Dithiocarbamat zu etwa 0,25 bis 5 Teilen Thiuramdisulfid.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentanmeldung R 482 IVa/45 1 (bekannt gemacht am 26. 6. 1952).

In Betracht gezogene ältere Patente:  
Deutsches Patent Nr. 1 020 482.